

(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁL MÁNYI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám

**200511 B**

(22) Bejelentés napja: 1986. 09. 26. (21) (4120/86)

(89) Oltalmi okirat származási országa:  
CS. 253.499 I. sz.

Bejelentés elsőbbsége: (33) CS  
(32) 1985. 09. 28.  
(31) (PV-6937-85)

(41) (42) Közzététel napja: 1987. 06. 29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma  
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 06. 28.

(51)

Int Cl<sup>5</sup>  
CO4B 22/06

(72) Feltaláló(k):  
Dr. ŠKVÁRA František  
HURNÍKOVÁ Jana, Prága,  
ZADÁK Zdeněk, Kolin,  
HRAZDÍRA Jaroslav, Brandýsek, CS

(73) (71) Szabadalmaz:  
Československá Akademie Věd, Prága, CS

### **(54) CEMENTKLINKER-ALAPÚ, GIPSZKÓMENTES, STABILIZÁLT SAJÁTSÁGÚ KÖTŐANYAGKÉSZÍTMÉNY**

#### **(57) KIVONAT**

A találmány tárgya gipszkómentes, stabilizált sajátságú, cementklinker-alapú kötőanyagkészítmény, amely a klinker tömegére vonatkoztatva 99,5–88 tömeg%, 225–800 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű őrölt klinkert, 0,001–2 tömeg% őrlési adalékot – például trietanol-amint vagy etilenglikolt –, 0,2–4 tömeg% alkálifém-sót vagy alkálifém-hidroxidot – például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) –, 0,2–3 tömeg% szulfonált polielektrolitot – például ligninszulfonát, kémiaiilag kezelt ligninszulfonát, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot –, és 0,1–3 tömeg% gipszkómentes cementek kötési idejét szabályzó anyagot – például szerves hidroxisavak vagy a bórsav sóit, szilíciumorganikus észtereket, vagy foszfátokat tartalmaz.

A találmány lényege abban áll, hogy a cementpép elkészítéséhez a fenti komponensekhez a klinker tömegére vonatkoztatva 0,05–20 tömeg% előnyösen amorf, 5000–200000 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot adnak, amely utóbbinak több, mint 50 %-a 5 mikrométernél kisebb részecskékből áll.

Szilícium-dioxidként előnyösen alkalmazható fémkohászati eljárások során képződő szállóhamu.

A leírás terjedelme: 8 oldal, dbra nélkül

**HU 200511 B**

A találmány tárgya szilikátalapú, különösen cementklinker-alapú, hatóanyagként szilícium-dioxidot ( $\text{SiO}_2$ -t) tartalmazó, gipszkömentes kötőanyagkészítmény.

A gipszkömentes cementek új típusú szervesen kötőanyagok, amelyek egy szervesen elektrolit (különösen alkáli-karbonát, alkáli-hidrogén-karbonát vagy alkáli-hidroxid) és egy anionaktív lágyítószer (például lignoszulfonát, szulfonált lignin vagy szulfonált polifenolát) keverékének keverékének hatásán alapulnak. Ezeknek a cementeknek a sajátosságait ismertetik például P. Skvára és M. Rybinová: *The Gypsum-free Portland Cement; Cement and Concrete Research* 1985, 6. szám; lásd továbbá a 198 053, 203 212 és 225 066 számú CS szerzői tanúsítványokat.

Ezeknek a cementeknek egyik jellemző sajátossága, hogy alacsony víz-cement-tényező esetében is kedvező reológiai sajátosságaik megtartásával megmunkálhatók. A szilárd cement csekély porúságossága következtében a gipszkömentes cementek nem csupán a rövid és hosszú időtartamú szilárdságukkal, hanem nagy korrozó-állóképességükkel, keményedési képességükkel (alacsony és negatív hőmérsékleten is), valamint magasabb hőmérsékleten mutatott nagy hőálló képességükkel tűnnek ki (lásd: F. Skvára és munkatársai: *The Gypsum-free Portland Cement Hydration and its Thermal Properties; Proceedings of the 8. Intern. Conf. Thermal Analysis* 1985, 566–570. oldal, Bratislava).

Gipszkömentes cementek esetében rövid időn belüli nagyfokú szilárdulást (1–24 órán belül) csak olyan cementekkel tudtak elérni, amelyek fajlagos felülete  $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ -nál nagyobb. Gipszkömentes, ennél kisebb fajlagos felületű cementekkel a jelenlegi portlandcementnél nagyobb szilárdulást csak 3–7 napos hidratációval értek el. A gipszkömentes,  $500 \text{ m}^2/\text{kg}$  fajlagos felületűnél finomabbra őrlött cementek egyik hátránya, hogy technológiailag viszonylag nagyon nehezen valószínűsíthető meg: előállításuk céljából különleges, meglehetősen nagy energiaigényű, osztályozó berendezéssel ellátott őrlőberendezéseket kell létesíteni (lásd a 194 892 számú CS szerzői tanúsítványt).

A  $450\text{--}500 \text{ m}^2/\text{kg}$ -nál kisebb fajlagos felületű, gipszkömentes cementek vizsgálata során megállapították, hogy minőségük gyakorlatilag ugyanúgy függ a fajlagos felületétől, mint nagyobb fajlagos felületű, gipszkömentes cementek esetében. A  $450\text{--}500 \text{ m}^2/\text{kg}$ -nál kisebb fajlagos felületű gipszkömentes cementek esetében azonban a cementek reaktivitásának periodikus ingadozását figyelték meg. Ezek a periodikus változások mindenképp abban mutatkoztak meg, hogy a kötési idő a tárolás idejétől függően periodikusan (az időtől függően) jelentősen ingadozott; és ennek során az ingadozást nem a tárolási körülmények (például a cement nedvesedése) idézték elő. Ez a jelenség az ilyen típusú, gipszkömentes cementek vizsgálata során nehézségeket okozott, mivel ezeknek a gipszkömentes cementeknek a keverékei a tárolás idejétől függően változtatták a megmunkálási időt.

Ennek következtében beható kutatásokat végeztek a gipszkömentes cementek területén a fenti, nemkívánt jelenség kiküszöbölésére.

A találmány alapja az a felismerés, hogy ha  $0,05\text{--}20$  tömeg % igen finom, amorf,  $5000\text{--}200000 \text{ m}^2/\text{kg}$  fajlagos felületű szilícium-dioxidot adunk gipszkömentes cementekhez, akkor azok hasznos sa-

játságai javulnak, és e sajátosságaik – különösen a kötési idő kezdetén – stabilizálódnak. Az igen finom, amorf szilícium-dioxid hozzáadása következtében továbbá nagymértékben javul a keveréssel végzett megmunkálhatóság (például csökken a pép viszkozitása), a gép szilárdsága, különösen a rövid időtartamon belül bekövetkező szilárdulása növekszik.

Igen finom, amorf szilícium-dioxidot portlandcementekben vagy betonban történő alkalmazását számos szabadalmi leírásban és közleményben ismertetik. Ennek az igen finom, amorf szilícium-dioxidnak forrásaként szolgál a fémkohászati eljárások – például az Si, FeSi, FeCrSi vagy SiMn ötvözetek előállítására – során keletkező szállóhamu (pernye), amidőn a magas hőmérsékleten végbemelő folyamatokban  $\text{SiO}$  képződik, amely  $\text{SiO}_2$ -vé oxidálódik. Az ilyen nagyon finom, és túlnyomórészt amorf szilícium-dioxid fajlagos felülete  $5000\text{--}30000 \text{ m}^2/\text{kg}$ , vagy ennél is több [lásd P. Aitcin és munkatársai: *Physical and Chemical Characterization of Condensed Silica Fumes; Am. Ceram. Bull.* 63, 1487–1491 (1985)]. A szilícium-dioxidot ezeknek az eljárásoknak a során mint a szállóhamut – amely régebben a kohászati művek környezetét igen erősen szennyezte – kötik meg. A szilícium-dioxid szállóhamu az amorf szilícium-dioxid megfelelő forrása; hasonlóképpen az úgynevezett pirogén szilícium-dioxid is, amely például szilícium-tetraklorid oxidációja során képződik. A pirogén szilícium-dioxid fajlagos felülete csaknem  $200000 \text{ m}^2/\text{kg}$ , tehát még a szállóhamuban lévő szilícium-dioxid fajlagos felületénél is nagyobb.

A szállóhamuban lévő szilícium-dioxid részecskék mérete mintegy százszor kisebb a szokásos cement részecskeméreténél. Tekintettel a részecskeméretre és a fizikai állapotra (amorf alak), a szállóhamu szilícium-dioxid igen reakcióképes, és a cementben vagy betonban nagy hatású adalékként szolgál. A képzőanyaggal kalcium-hidroxid jelenlétében vagy a kalcium-hidroxiddal hidroszilikátok képződése közben reagál, és aktívan részt vesz a hidratációs folyamatban. Reakcióképessége következtében a szilícium-dioxidos szállóhamut gyakran tekintik a legreakcióképesebb „Puzzolan”-adaléknak. J. Jahren szerint [Use of Silica Fume in Concrete; *Am. Concr. Inst. Spec. Public.* 79–32, 627–642 (1982)] a szilícium-dioxid adalék a betonban javítja annak megmunkálhatóságát, növeli szilárdságát, és lehetővé teszi a cementmennyiség csökkentését a betonban.

A szilícium-dioxidos szállóhamu alkalmazását szabadalmi leírások ismertetik (lásd például az 574 880 számú CH és 312 490 AT szabadalmi leírást), ahol portlandcementből, homokból és kőkeverékből álló betonkeveréket írnak le, amelyek ezenkívül  $20$  tömeg % szilícium-dioxid szállóhamut és lágyítószer-adalékokat tartalmaznak. A 79 104321.9, 81 103363.8 és 81 105310.7 alapszámú EP szabadalmi bejelentésekben közlik fehér vagy portlandcement alkalmazását, amelynek részecskeméret-eloszlása állandó, részecskéinek mérete  $0,5$  mikrométerig terjed, és  $5 \text{ nm}$ -tól  $0,5$  mikro-méterig terjedő részecskéit szilícium-dioxid szállóhamu alkotja. Ezt a cementet betonban lágyítószerrel kombinálva alkalmazzák. Lágyítószerként például szulfonált melamin-formaldehid-nyugtatókat, kombinált ligninszármazékokat és szulfonált naftalinnokat ismertetnek.

Szállóhamu alkalmazását írják le továbbá a 214 137 számú CS szerzői tanúsítványban, amelyben olyan portland- vagy salak-portlandcementet közölnek, amely 3–20 tömeg% amorf szilícium-dioxidot tartalmaz, s amely utóbbi legalább 30 % 3 mikrométernél kisebb méretű részecskékből, és legalább 50 % 20 mikrométernél kisebb méretű részecskékből áll; továbbá 0,5–1 tömeg% diszpergálószer, előnyösen vízzoldható melamin-formaldehid-bitument, ligninszulfonát vagy naftalinszulfonsav kondenzációs terméket, előnyösen lauril-szulfátot vagy nátrium-abietátot tartalmaz.

Az eddig ismert megoldások szerint, ha cementet vagy a betont igen finom amorf szilícium-dioxid hozzáadásával készítik, akkor portland- vagy salak-portlandcementből indulnak ki, amely kötődő-szállóhamu szerként gipszkövet tartalmaz. Az igen finom, amorf szilícium-dioxid alkalmazása során a beton keverési megmunkálhatóságának javulását érték el annak következtében, hogy az üregeket a sokkal finomabb eloszlású szilícium-dioxidot tartalmazó cementrészecskék töltötték ki; mindazáltal alacsony vízcement-tényező mellett jó megmunkálhatóság céljából (azaz olyan esetekben, amikor  $W = 0,35$  (a vízcement-tényező a víz és cement viszonyát jelenti) meglehetősen nagymennyiségű lágyítószert kellett alkalmazni adalékként (lásd az 574 880 számú CH szabadalmi leírást és a 81 105 310.7 számú EP szabadalmi bejelentést, ahol a cementre vonatkoztatva 3–7,2 % mennyiségben alkalmazzák a lágyítószert). Ez a mennyiség lényegesen magasabb, mint a betonban általában alkalmazott lágyítószerek mennyisége. E magas lágyítószermennyiség csökkentése csak a vízcement-tényező növelésével lehetséges, amint ez a 214 137 számú CS szerzői tanúsítványból következik, amely szerint 0,3–0,5 tömeg % lágyítószert adalékként alkalmaztak (a cement tömegére vonatkoztatva), de természetesen a betonkeverék vízcement-tényezőjét  $W = 0,78$ -ra növelték.

A 200 215 számú CS szerzői tanúsítványban közölnék továbbá egy cementklinker-alapú kötőanyagot, amelynek fajlagos felülete 150–3000 m<sup>2</sup>/kg, a részecskék 2–95 tömeg%-ának a mérete 5 mikrométernél nagyobb, s amely 0,01–8 tömeg % ligninszulfonát-alapú anyagot, készítmény vizet, 0,01–8 tömeg % alkálifém-karbonátot vagy -hidrogén-karbonátot vagy alkáliföldfém-karbonátot vagy -hidrogén-karbonátot és/vagy 0,1–8 tömeg % további ismert kötőanyag-adalékokat tartalmaz a klinker összes mennyiségére vonatkoztatva, valamint 5–90 tömeg% olyan anyagot tartalmaz (a klinker összes mennyiségére vonatkoztatva), amelyben oxigéntartalmú szilícium-vegyület, például bentonit, szilikátszisz, szállóhamu, salak vagy ezek keveréke van jelen.

A fenti hátrányokat a jelen találmány kiküszöböli. A találmány lényege cementklinker-alapú, gipszkötőmentes-kötőanyag, amely 99,5–88 tömeg%, 225–800 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű őrölt klinkert, 0,001–2 tömeg % őrési adalékokat, például trietanol-amint vagy etilénlikolt, 0,2–4 tömeg% alkálifémsót vagy alkálifém-hidroxidot, például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), 0,2–3 tömeg % szulfonált polielektrolitot, például ligninszulfonát, kémiaiilag kezelt ligninszulfonát, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot és 0,1–3

tömeg% gipszkötőmentes cementek kötési idejét szabályozó anyagot, például szerves hidroxisavak vagy a bórsav sóit, szilíciumorganikus észtereket, foszfátokat tartalmaz, amelyhez további adalékként 0,05–20 tömeg% szilícium-dioxidot, előnyösen a szilícium vagy vas-szilícium-ötvözet előállításánál kapott amorf, 5000–200000 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot adunk, amely több mint 50 % 5 mikrométernél kisebb méretű részecskét tartalmaz. A fentiekben megadott tömegszázalékos adatokat a klinker tömegére vonatkoznak.

A találmány értelmében azt találtuk, hogy szinergikus ható szulfonált polielektrolit (például ligninszulfonát, szulfonált polifenolátok) és szervetlen elektrolit (például karbonát) keverékének az alkalmazásával gipszkötőmentes cement és szilícium-dioxid szállóhamu keveréke  $W = 0,30$  vízcement-tényező esetében is a kedvező reológiai sajátságok megtartásával, lényegesen kisebb mennyiségű lágyítószert alkalmazásával, mint a portlandcement esetében, megmunkálható.

Oxigéntartalmú szilíciumvegyületek cementklinker-alapú kötőanyagok sajátságaira kifejtett hatásának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a vegyületek – mindenekelőtt a szilícium-dioxid – részecskemérete és fizikai állapota erős befolyást gyakorol az elért sajátságokra (például a szilárdságra). A kötőanyag reológiai sajátságainak javítása céljából igen lényeges, hogy a cementrészecskék közötti üregeket részecskékkel – például nagyon finom szilícium-dioxiddal – töltjük ki.

Ez annyit jelent, hogy egy ilyen kötőanyag részecskéi átlagos átmérőjének kisebbnek kell lennie, mint a legkisebb cementrészecske méretének. Ha a cement és a hatóanyag (például szilícium-dioxid kvarcliszt alakjában, szilícium-dioxid kivonatok formájában, vagy az úgynevezett kaolinit-feldolgozási iszap) granulometriás görbéje átfedi egymást, akkor a reológiai sajátságok eléggé erősen romlanak, és alacsony vízcement-tényező esetében a jó megmunkálhatóság nem érhető el. Másrészt az igen finom eloszlású szilícium-dioxid találmány szerinti alkalmazása megváltoztatja a granulometriás görbét – például ha az egyes részecskék elektromikroszkóppal megállapított átlagos nagysága körülbelül 0,1 mikron vagy kisebb (például szilícium-dioxid szállóhamu vagy pirogén szilícium-dioxid esetében) – és lehetővé teszi igen kompakt por megmunkálását (feldolgozását). Ez a por a megmunkáláshoz csupán minimális mennyiségű vizet igényel azon előfeltétellel, hogy ez a cementpor gipszkövet nem tartalmaz.

Hasonlóképpen a szilícium-dioxid fizikai állapota is nagyon lényeges. A szilícium-dioxidnak kalcium-hidroxiddal végbemenő reakciójához – amely a cement hidratációja során játszódik le – a szilícium-dioxid amorf állapota optimális. Ha a finomra őrölt szilícium-dioxidban a kristályos részecskék aránya növekszik, akkor reakcióképessége csökken. A találmány értelmében optimálisan olyan szilícium-dioxidot alkalmazunk, amelynek fajlagos felülete nagy, átlagos részecskemérete igen kicsi, és előnyösen amorf.

Ha igen finom eloszlású, amorf szilícium-dioxidot adalékként optimális koncentrációban gipszkötőmentes cementekben alkalmazunk, akkor nemcsak annak reológiai sajátságai javulnak, hanem ez egyszerűen lehetővé teszi a fentiekben említett labilitás kiküszö-

bőlését (azaz a 450–500 m<sup>2</sup>/kg-nál kisebb fajlagos felületű, gipszkömentes cementek kötési kezdetének az ingadozását). Az igen finom, amorf szilícium-dioxidnak gipszkömentes cementben adalékként való alkalmazása lehetővé teszi a gyors szilárdulást, amelyet a C-S-H fázis magvainak gyors kialakulása határoz meg. A gipszkömentes cementek szilárdságának növekvése a szilícium-dioxid szállóhamu csekélyebb koncentrációjánál is megfigyelhető, mint az a technika jelenlegi állásából ismert. A szilárdságnak ez a növekvése – különösen a rövid időn belül fellépő szilárdulás növekvése – már (a cement tömegére vonatkoztatva) körülbelül 0,1 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu adalékolása során, egyes esetekben még ennél alacsonyabb koncentrációban is megfigyelhető.

A találmányt az alábbi – nem korlátozó jellegű – kiviteli példákban részletesen ismertetjük.

A pép reológiai sajátosságainak megítélésére az alábbi, vizuális értékelése alapján készült, empirikus skálát alkalmaztuk:

0: megmunkálhatatlan, száraz pép;

1: a pép csak 50 Hz rezgésszám esetében cseppfolyós;

2: a pép csak a keverődob ütogetésekor lesz cseppfolyós;

3: a pép a keverődobból a gravitáció hatására kifolyik;

4: a pép híganfolyós;

5: a pép viszkozitása csekély, híganfolyós.

A próbatest előkészítése során az előkészített testeket az előkészítés után minden esetben telített vízgőzt tartalmazó térségbe helyeztük 24 órán át, majd a 28. napig 20 °C hőmérsékletű vízben helyeztük.

A százalékos adatok a példákban minden esetben az őrölt cementklinker tömegére vonatkoznak (ha erre vonatkozóan külön megjegyzést nem teszünk.

#### 1. példa

Az előzőleg aprított klinkert (származási helye: Hranice-i Cementmű) 0,05 tömeg% trietanol-amin hozzáadása után 300 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felület eléréséig őröltük. A cement megőrlése után közvetlenül körülbelül 200 g cementet üveg dugós lombikba mértünk. A lombikot továbbá úgy töltöttük fel paraffinnal, hogy a cementnek a levegő nedvességtartalmaz által történő előhidratációját kizárjuk. Az egyes lombikokból meghatározott intervallumokban pépet dolgoztunk fel 0,4 tömeg% szulfonált polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadásával.

Megfigyeltük a pép kötésének kezdő időpontját. Minden egyes kísérletre csak egyetlen lombik tartalmát alkalmaztuk, a többiben az anyagot tovább tároltuk.

Azonos intervallumokban ugyanabból a cementből, azonos tárolási feltételek mellett pépeket dolgoztunk fel úgy, hogy a cementhez 1–10 tömeg % mennyiségben szilícium-dioxid szállóhamut adtunk, és megfigyeltük a pépek kötésének kezdetét. A kötési idő kezdetét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

A kísérleteinkben alkalmazott, és a továbbiakban szilícium-dioxid szállóhamunak nevezett szilícium-dioxid kristályos szilícium előállításának hulladékterméke, amelynek összetétele: legalább 95 % szilícium-dioxid, legfeljebb 0,5 % vas(III)-oxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), legfeljebb 0,4 % alumínium-oxid, legfeljebb 0,4 % kalcium-oxid, legfeljebb 0,4 % magnézium-oxid, legfeljebb 0,6 % szén, és legfeljebb 0,5 % víz (a szilícium-dioxid tömegére vonatkoztatva).

Ez a „KOMSL” kereskedelmi néven szállított szilícium-dioxid a röntgendiffrakcióval végzett vizsgálat szerint gyakorlatilag amorf. Raszter-elektronmikroszkóp segítségével megállapítottuk, hogy ez a szállóhamu 2–6 mikrométer méretű részecske-halmazokat tartalmaz, és egyes részeinek átlagos mérete 0,2 mikrométer.

1. táblázat:  
A pép kötésének kezdeti időpontja 0,22 víz/cement arány mellett

A tárolás napjainak száma	Szilícium-dioxid-szállóhamutartalom					
	0 %	1 %	2 %	4 %	6 %	10 %
1	5 óra 30'	2 óra 30'	1 óra 40'	1 óra 25'	1 óra	52 perc
2	5 óra 20'					
7	1 óra 20'	A kötés kezdeti időpontja az egész periódus alatt állandó.				
10	3 óra 15'	Tárolás: az eredmények ± 5 %-on belül szólnak.				
15	3 óra					
20	több, mint 7 óra					
25	3 óra 30'					
30	6 óra 30'					
31–180 napig	7–18 óra között ingadozik					

## 2. példa

Az 1. példa szerint előkészített cementből 14 napig üveg dugós lombikban történt tárolása után pépet készítettünk 2 x 2 x 2 cm méretű próbatestek előállításához. Az 1. példához hasonlóan adalékként 0,4

tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonátot alkalmaztunk, és szilícium-dioxid szállóhamut is hozzáadtunk.

Eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat:

Víz/cement arány	Víz/cement + SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> - szállóhamu tartalom	Mégmun- kálhatóság	Húzószilárdság (MPa)			
				2 óra	24 óra	7 nap múlva	28 nap
0,22	0,219	1 %	3	10,8	62,5	71,3	79,8
0,22	0,217	2 %	3-4	8,8	65,8	95,3	105,8
0,22	0,211	4 %	3-4	12,8	65,5	90,5	97,0
0,22	0,207	6 %	4-5	10,5	58,3	87,8	107,0
0,22	0,205	8 %	4	13,4*	60,0	89,0	102,0
0,22	0,200	10 %	3-4	13,0	64,8	88,0	102,3
0,22	0,192	15 %	3	12,4	60,2	-	-
0,22	-	0 %	2-3	4,0	60,5	90,1	100,7

\*: A szilárdságot 3 óra elmúltával határoztuk meg.

## 3. példa

Gipszkőmentes klinkerből (származási helye: Lochkov-i Cementmű) 0,05 tömeg% trietanol-amin hozzáadása után őrléssel 470 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű cementet készítettünk. Ezt a cementet az 1. példához hasonlóan 2-10 tömeg% mennyiségében szilícium-dioxid-szállóhamut is adtunk hozzá.

25

tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadása után 0,22 víz/cement arány megtartásával pépet készítettünk; az 1. példához hasonlóan 2-10 tömeg% mennyiségében szilícium-dioxid-szállóhamut is adtunk hozzá.

30

A kötési idők kezdetét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat:

A pép kötésének kezdeti időpontja 0,22 víz/cement arány mellett

A tárolás napjainak száma	Szilícium-dioxid-szállóhamutartalom					
	0 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %
1	1 óra 50'	1 óra 50'	1 óra 23'	1 óra	55 perc	45 perc
2	1 óra 40'					
3	2 óra 30'	A kötés kezdeti időpontja az egész periódus alatt állandó.				
4	2 óra					
6	35 perc	Tárolás ± 5 % szórással.				
10	1 óra 20'					
15	90 perc					
20	3 óra 50'					
25	2 óra 15'					
30	2 óra					
35	2 óra 10'					
60	3 óra 30'					
80	4 óra 30'					
100	3 óra 50'					

## 4. példa

A 3. példa szerint, azonos körülmények között a Lochkov-i Cementműből származó cementpépet dolgoztunk fel. A 3. példától e kísérletünk az adalékokban különbözött: 1,2 tömeg% nátrium-karbonátot és 0,85 tömeg% oxidált nátrium-ligninszulfonát alkalmaztunk.

60

2 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu adalékként való alkalmazásakor a kötés kezdeti időpontja 55 perc, 6 tömeg% adalékolásával 45 perc, 8 tömeg% adalékolásával 45 perc, 10 tömeg% adalékolásával 40 perc.

65

A kötés kezdeti időpontja állandó maradt a megfigyelt tárolási idő során – a légnedvesség kizárása esetén – 3 hónapon át.

#### 5. példa

A 3. példa szerint előkészített cementből 14 napi tárolás után a 3. példában leírt körülmények megtartásával pépet készítettünk.

5. Eredményeinket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat:

Víz/cement arány	Víz/cement + SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> - szállóhamu tartalom	Mégmun- kálhatóság	Nyomószilárdság			
				2 óra	24 óra	7 nap múlva	28 nap
0,22	0,217	2 %	3	10,0	59,8	72,8	101,5
0,22	0,211	4 %	4	21,8	55,8	61,0	105,9
0,22	0,205	8 %	4-5	16,0	68,7	60,8	106,7
0,22	0,200	10 %	4-5	18,7	51,2	76,4	93,7
0,22	–	0 %	3	5,0	52,0	75,6	100,2

#### Összehasonlító kísérlet

A Lochkov-i „PC 400” jelű portlandcementből (fajlagos felülete 380 m<sup>2</sup>/kg) 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu hozzáadásával pépet készítettünk.

A pép vízcement-tényezőjét úgy választottuk meg, hogy a pép megmunkálhatósága a fenti empirikus skála szerint a 3–4 értéket elérje. A vízcement-tényező értéke  $W = 0,40$  volt. A 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adalékként tartalmazó „PC 400” pép a keményedés után 2 órával gyakorlatilag mérhetetlen szilárdulást ért el; 24 óra elmúltával a nyomószilárdság értéke 34,8 MPa-nak, 7 nap elmúltával 10,3 MPa-nak adódott.

Az 1–5. példákkal összehasonlítva látható, hogy a gipszkötől való mentesítés útján, és annak a cementben lágyítószer és szervesetlen só kombinációjával történő helyettesítésével, szilícium-dioxid-szállóhamu hozzáadásával lényegesen kedvezőbb eredmények érhetők el.

#### 6. példa

A cementpép előkészítéséhez a Malomerice-i Cementműből származó örölt klinkert alkalmaztunk, amelyet 0,1 tömeg% etilén-glikol hozzáadása után 720 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felület eléréséig öröltünk. A cementpépben adalékként 1,1 tömeg% oxidált nátrium-ligninszulfonát és 1 tömeg% nátrium-hidrogén-karbonátot alkalmaztunk. Az örölt klinkert a pép készítése során első esetben a kaolinfeldolgozás iszapjából származó, igen finom szilícium-dioxiddal, második esetben szilícium-dioxid szállóhamuval kevertük össze. Az iszapformában lévő szilícium-dioxid – a röntgenvizsgálat adatai szerint – túlnyomórészt kristályos volt, míg a szilícium-dioxid szállóhamu gyakorlatilag amorfnak bizonyult.

A szilícium-dioxid szállóhamu tulajdonságait az 1. példában adtuk meg. Az iszapból származó szilícium-dioxid részecskeméret-eloszlása a következő értékeket mutatta: ülepitési elemzés alapján.

2 mikrométernél kisebb	25 %
5 és 2 mikrométer közötti méretű	17,3 %
10 és 5 mikrométer közötti méretű	22,5 %
15 és 10 mikrométer közötti méretű	15,5 %
20 és 15 mikrométer közötti méretű	8,29 %
63 és 20 mikrométer közötti méretű	11 %

A pépek reológiai sajátosságainak meghatározásával kapott eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat:

ÖSSZETÉTEL	Mégmunkálhatóság az empirikus skála szerint	Víz/ cement
80 % cement + 20 % SiO <sub>2</sub> -iszap	0–1	0,30
90 % cement + 10 % SiO <sub>2</sub> -iszap	1–2	0,30
95 % cement + 5 % SiO <sub>2</sub> -iszap	2	0,30
100 % cement	5	0,30
85 % cement + 15 % SiO <sub>2</sub> -szállóhamu	3	0,22
90 % cement + 10 % SiO <sub>2</sub> -szállóhamu	3–4	0,22
94 % cement + 6 % SiO <sub>2</sub> -szállóhamu	4	0,22
96 % cement + 4 % SiO <sub>2</sub> -szállóhamu	4–5	0,22
98 % cement + 2 % SiO <sub>2</sub> -szállóhamu	3–4	0,22
100 % cement	2	0,22

#### 7. példa

Hranice-i klinkerből félüzemi méretben, cirkulációs malomban gipszkömentes cementet állítottunk elő,

gipszkömentesen 710 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felület eléréséig. Az őrlést 1 tömeg% nátrium-ligninszulfonán por és 0,8 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadásával végeztük.

Nátrium-ligninszulfonánként részben feldolgozott szulfitlúgot használtunk, amely a kísérő monoszacharidokat és azok oxidációs termékeit is tartalmazta. A ligninszulfonánban jelenlévő szerves kísérőanyagokat a redukáló anyagok elemzésével jellemeztük, ezek koncentrációja 6,7 %-ot tett ki (a ligninszulfonán szárazanyagtömegére vonatkoztatva).

Ebből a gipszkömentes cementből W = 0,25 víz/cement aránnyal pépet készítettünk, amelynek feldolgozhatósága a fenti empirikus skála szerint 2–3-nak adódott. E pép kötésének kezdeti időpontja 4,5–6 óra volt.

A továbbiakban olyan pépet készítettünk ugyanabból a cementből, amelyhez 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk. E pép víz/cement aránya W = 0,25 volt, a víznek az összes szilárd alkatrészhez való viszonya (cement + SiO<sub>2</sub>-szállóhamu) 0,238-at tett ki. E pép kötésének kezdeti időpontja 1 óra 10 percre adódott, amely a kötési idővel gyakorlatilag összemósodott.

Pépet készítettünk továbbá 0,238 víz/cement aránnyal, amelynek megmunkálhatósága fenti skála szerinti 1–2-nek adódott.

Ha gipszkömentes cementhez azonos víztartalom mellett (és az összes szilárdanyagtartalom növelésével) szilícium-dioxidot szállóhamut adtunk, akkor a megmunkálhatóság foka javult. A szilícium-dioxid szállóhamu hozzáadása lehetővé tette továbbá a szerves kísérőanyagokat nagy mennyiségben tartalmazó ligninszulfonán negatív hatásának kiküszöbölését, és ezáltal a cement sajátságainak stabilizálását.

#### 8. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, 550 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű őrlt cementklinkerből (az őrlés során 0,2 tömeg% nátrium-ligninszulfonánt adtunk hozzá) W = 0,25 víz/cement aránnyal pépet készítettünk.

Adalékként 0,5 tömeg % nátrium-kálium-tartarátot és 1,5 tömeg% kálium-karbonátot alkalmaztunk. 4 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk hozzá. Az így kapott pép kötésének kezdeti időpontja 45 perc volt.

#### 9. példa

A 0,1 tömeg% etilénlikolt mint adalékot tartalmazó, 590 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felület eléréséig őrlt cementklinkerhez száraz állapotban 4 tömeg% szilícium-dioxidot adtunk [a Bayer cég (Német Szövetségi Köztársaság) terméke, fajlagos felülete 152000 m<sup>2</sup>/kg].

Pépet készítettünk W = 24 víz/cement aránnyal. A megmunkálhatóság a fenti empirikus skála szerint 3–4-nek adódott.

#### 10. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, 450 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felület eléréséig őrlt cementklinkerből 1/3 homok/cement aránnyal habarcsot készítettünk.

Adalékként 5 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut, 0,4 tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolátot és 1 tömeg% nátrium-karbonátot alkalmaztunk. Az alaposan megmunkált habarcs cement/víz aránya W = 0,30, a víz és az összes szilárd anyag (cement + SiO<sub>2</sub>-szállóhamu) aránya 0,283 volt. A habarcs nyomószilárdsága 6 óra után 6 MPa értéket, 24 óra után 40 MPa értéket ért el. A habarcs kötésének kezdeti időpontja 1 órának adódott.

#### 11. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, 0,1 % etilénlikolt hozzáadásával 590 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felület eléréséig őrlt klinkerből 0,22 víz/cement aránnyal pépet készítettünk. A pép feldolgozása előtt a cementhez 0,2 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk (a cement tömegére vonatkoztatva). További adalékként 0,4 tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolátot és 1 tömeg% nátrium-karbonátot oldottunk a keverési vízben. A pép kötési ideje 25 perc volt, és keményedés után 3 órával 14,8 MPa nyomószilárdságot ért el.

Az azonos víz/cement aránnyal és azonos adalékokkal, de szállóhamu nélkül készített pép nyomószilárdsága a keményedés után 2 órával 7,2 MPa-nak adódott.

### SZABADALMI IGÉNYPONT

1. Cementklinker-alapú, gipszkömentes, stabilizált sajátságú, kötőanyagkészítmény, amely a klinker tömegére vonatkoztatva 99,5–88 tömeg%, 225–800 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű őrlt klinkert, 0,001–2 tömeg% őrlési adalékot – például trietanol-amint vagy etilénlikolt –, 0,2–4 tömeg% alkálifémsót vagy alkálifém-hidroxidot – például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) –, 0,2–3 tömeg% szulfonált polielektrolitot – például ligninszulfonánt, kémiaiilag kezelt ligninszulfonánt, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot –, és 0,1–3 tömeg% gipszkömentes cementek kötési idejét szabályzó anyagot – például szerves hidroxisavak vagy a bórsav sóit, szilíciumorganikus észtereket, vagy foszfátokat tartalmaz –, *azzal jellemezve*, hogy a klinker tömegére vonatkoztatva 0,05–20 tömeg% előnyösen amorf, 5000–200000 m<sup>2</sup>/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot (SiO<sub>2</sub>) tartalmaz, amely utóbbinak több, mint 50 %-a 5 mikrométernél kisebb méretű részecskékből áll.